

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003236351
PUBLICATION DATE : 26-08-03

APPLICATION DATE : 15-02-02
APPLICATION NUMBER : 2002039048

APPLICANT : MITSUBISHI RAYON CO LTD;

INVENTOR : HOSOKAWA HIROSHI;

INT.CL. : B01D 71/34 B01D 69/08 B01D 71/24 D01F 6/48 // C08J 9/26

TITLE : POROUS MEMBRANE AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous membrane for a separation membrane which is excellent not only in filtration performance but also in mechanical strength such as zero degree tensile strength, flexural strength or the like and to provide its manufacturing method.

SOLUTION: The porous membrane is formed of a porous body containing a mixture component of a polyvinylidene fluoride resin and an elastomer, preferably a synthetic rubber such as a fluorocarbon rubber and a reinforcing fiber body is laid inside. The porous membrane is excellent in filtration performance and in mechanical strength such as flexural strength and is effectively used under severe use conditions such as in various water treatment applications regarded to have difficulty in filtration and separation with conventional membrane separation methods and realizes improved quality of a filtrate and compact size of equipment.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-236351

(P2003-236351A)

(43)公開日 平成15年8月26日(2003.8.26)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データ(参考)

B 0 1 D 71/34

B 0 1 D 71/34

4 D 0 0 6

69/08

69/08

4 F 0 7 4

71/24

71/24

4 L 0 3 5

D 0 1 F 6/48

D 0 1 F 6/48

C

// C 0 8 J 9/26

C 0 8 J 9/26

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願2002-39048(P2002-39048)

(22)出願日

平成14年2月15日(2002.2.15)

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72)発明者 品田 勝彦

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ

ン株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 村瀬 圭

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ

ン株式会社中央技術研究所内

(74)代理人 100091948

弁理士 野口 武男 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多孔膜およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】ポリフッ化ビニリデン中空糸膜単独では、仮に補強繊維を埋設しても機械的強度、特に曲げ強度に劣るものであった。

【解決手段】ポリフッ化ビニリデン樹脂とエラストマー、好ましくはフッ素ゴムなどの合成ゴムとの混合成分を含む多孔質体から構成され、内部に補強繊維体が埋設される。透過性能、曲げ強度などの機械強度に優れ、これまでの膜法では濾過・分離が困難とされていた各種水処理の用途などの過酷な使用条件においても有効に使用が可能となり、濾液の質の向上、設備のコンパクト化などが実現できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリフッ化ビニリデン樹脂とエラストマーとの混合成分を含む多孔質体から構成されてなることを特徴とする多孔膜。

【請求項2】 斜め引っ張り強度が5MPa以上であることを特徴とする請求項1記載の多孔膜。

【請求項3】 斜め引っ張り強度が5MPa以上20MPa未満であることを特徴とする請求項1又は2記載の多孔膜。

【請求項4】 前記多孔質体が一表面から他表面へと連通する多数の孔を有する中空糸状であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の多孔膜。

【請求項5】 前記多孔質体の膜厚が50 μ mを超え、1000 μ m以下であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の多孔膜。

【請求項6】 前記多孔質体分離特性を有し、厚みが50nmを超え、50 μ m以下である緻密層と、同緻密層に続き、孔径が0.1 μ mを超え、50 μ m以下であって緻密層近傍から膜内部に向かって漸増する孔径を有し、150 μ m以下のマクロポイドを含む支持層とからなる傾斜型三次元網目構造であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の多孔膜。

【請求項7】 前記多孔質体が繊維状中空糸であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の多孔膜。

【請求項8】 前記多孔質体が内部に繊維状補強体を有する繊維強化多孔質膜からなることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の多孔膜。

【請求項9】 前記繊維強化多孔質膜の透水性能(WF)が50($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}/\text{MPa}$)以上であり、かつバブルポイント(BP)が50(kPa)以上であることを特徴とする請求項8記載の多孔膜。

【請求項10】 前記エラストマーが合成ゴムであることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の多孔膜。

【請求項11】 前記合成ゴムがフッ素ゴムであることを特徴とする請求項10記載の多孔膜。

【請求項12】 ポリフッ化ビニリデン/フッ素ゴムの含有量比が1を超え100以下であることを特徴とする請求項11記載の多孔膜。

【請求項13】 ポリフッ化ビニリデン系樹脂とエラストマーとの混合成分を含む原料液を使って紡糸により製膜することを特徴とする多孔膜の製造方法。

【請求項14】 エラストマーがフッ素ゴムである請求項13記載の製造方法。

【請求項15】 重量平均分子量が10万を超え100万以下であるポリフッ化ビニリデンAと、重量平均分子量が1万を超え10万以下であるポリフッ化ビニリデンBとの含量比が0.5を超え10以下である原料液を使って紡糸により製膜することを特徴とする傾斜型三次元網目構造を有する多孔質中空糸膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、精密ろ過膜または限外ろ過膜として水処理に適した多孔質膜に関する。さらに詳しくは、分離性能およびろ過性能を維持して優れた機械物性を有する多孔質膜に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、環境汚染に対する関心の高まりと規制の強化により、分離の完全性やコンパクト性などに優れたろ過膜を用いた膜法による水処理、例えば、産業廃水、下排水、浄水などの処理が注目を集めている。このような水処理の用途において、ろ過膜には分離特性や透過性能に優れているのみならず、これまで以上に高い機械物性が要求されている。

【0003】従来、透過性能の優れたろ過膜として、湿式または乾湿式紡糸法により製造されるポリスルホン、ポリアクリロニトリル、セルロースアセテート、ポリフッ化ビニリデン製などのろ過膜がある。これらのろ過膜は、高分子溶液をマイクロ相分離させた後、同高分子溶液を非溶媒中で凝固させて製造することにより、緻密層と支持層とからなり、高空率率で且つ非対称な構造をもつろ過膜が得られることが知られている。

【0004】その中でもポリフッ化ビニリデン樹脂は、耐薬品性、耐熱性に優れているので、分離膜の素材として好適に用いられている。しかしながら、これまでに提案されているポリフッ化ビニリデン中空糸膜は機械的強度に劣っているという問題がある。強度を上げる手法として、例えば、特開平11-319519号公報にはろ過材に補強繊維を埋め込んだ中空糸膜が提案されているが、該手法では、0度方向の引張に対しては効果があるものの、曲げ、特に繰り返しの曲げに対してはむしろ劣るという問題がある。また、ポリフッ化ビニリデンに補強繊維を埋め込んだ中空糸膜でも同様である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ろ過性能だけでなく、0度引張強度や曲げ強度などの機械強度にも優れた分離膜用の多孔質膜およびその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段及び作用効果】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討・研究を進めた結果、ポリフッ化ビニリデン樹脂に他の材料を混合することにより、0度の引張強度だけでなく、繰り返しの曲げ強度が確保される分離膜用の多孔質膜が得られることを知った。さらには、同多孔質膜に補強材を埋め込むと、さらに機械的強度が向上することを見出した。

【0007】すなわち、本発明の主要な構成は、ポリフッ化ビニリデン樹脂とエラストマーとの混合成分を含む多孔質体からなることを特徴とする多孔膜にあり、前記エラストマーとしては各種の合成ゴムを使うことが好ま

しく、特にフッ素ゴムが好ましく用いられる。

【0008】前記多孔質体の材質がポリフッ化ビニリデンとフッ素ゴムとの混合物である場合には、ポリフッ化ビニリデン／フッ素ゴムの含有量比が1を超え100以下であることが好ましく、さらにはその斜め引っ張り強度が5MPa以上であることが望ましい。この斜め引っ張り強度は、さらに5MPa以上20MPa未満であることが好ましい。

【0009】また、前記多孔質体が一表面から他表面へと連通する多数の孔を有する中空糸状であってもよい。本発明の上記多孔質体の膜厚は50 μ mを超え、1000 μ m以下であることが好ましい。また、前記多孔質体は分離特性を有し、厚みが50nmを超え、50 μ m以下である緻密層と、同緻密層に続き、孔径が0.1 μ mを超え、50 μ m以下であって緻密層近傍から膜内部に向かって漸増する孔径を有し、150 μ m以下のマクロポイドを含む支持層とからなる傾斜型三次元網目構造であることが好ましい。

【0010】更に本発明にあっても、前記多孔質体が内部に繊維状補強体を有する繊維強化多孔質膜であることが望ましく、前記繊維強化多孔質膜の透水性能(WF)が50($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}/\text{MPa}$)以上であり、かつバブルポイント(BP)が50(kPa)以上であることが望ましい。前記多孔質膜が最も典型的な形態は繊維状中空糸であるが、他に平膜その他の形態が採用される。

【0011】本発明は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂とエラストマー、特にフッ素ゴムを含む原料液を使って紡糸することにより製膜することを特徴としており、更に本発明は重量平均分子量が10万を超え100万以下であるポリフッ化ビニリデンAと、重量平均分子量が1万を超え10万以下であるポリフッ化ビニリデンBとの含有量比が0.5を超え10以下である原料液を紡糸により製膜することを特徴とする傾斜型三次元網目構造を有する多孔質中空糸膜の製造方法でもある。

【0012】以下に、本発明の多孔膜の上記特徴的構成と好適な態様に起因する利点について、より詳しく説明する。本発明の多孔膜は、耐薬品性、耐熱性を向上させる観点から、ポリフッ化ビニリデン樹脂を使用するが、単独使用では機械特性特に曲げ特性に問題があるので、これを改良するためにエラストマーを混合することになった。エラストマーを混合することで応力を分散させることが出来るので曲げ特性が向上するのである。従って本発明の多孔膜にはポリフッ化ビニリデン樹脂およびエラストマーを分離膜の素材として用いることが好ましい。エラストマーのうち合成ゴムを素材として用いることが好ましい。合成ゴムはどのようなものでも構わない。例えばSBR、ブタジエンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴムなどである。合成ゴムの中でも耐薬品性、耐熱性に優れるフッ素ゴムを分離膜の素材として用いることが好ましい。

【0013】フッ素ゴムはフッ化ビニリデン-三フッ化塩化エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン-四フッ化エチレン三元共重合体のうち少なくとも1種類を含むことが好ましい。ポリフッ化ビニリデン樹脂とフッ素ゴムを適当な比率にて用いることで、耐屈曲性が改善される。そのために、使用時に繰り返し行われる殺菌や、膜の目詰まりを回復させるための薬品洗浄や、曝気洗浄などに好適である。

【0014】さらに、引張強度や繰り返し曲げなどの機械物性と透過特性を共に向上させる観点から、ポリフッ化ビニリデン／フッ素ゴムの含有量比が1を超え100以下であることが好ましい。ポリフッ化ビニリデン／フッ素ゴムの含有量比が100を超えると斜め引っ張り強度が低下し膜の破断が起こる可能性があり好ましくない。また、ポリフッ化ビニリデンとフッ素ゴムの含有量比が1未満であると透過性能が低下するため好ましくない。さらに、ポリフッ化ビニリデン／フッ素ゴムの含有量比が1.2を超え10以下が好ましい。さらに、ポリフッ化ビニリデン／フッ素ゴムの含有量比が1.4を超え5以下が好ましい。

【0015】さらに、曲げに対する機械的物性を上げる観点から、斜め引っ張り強度が5MPa以上であることが好ましい。さらに、斜め引っ張り強度が5MPa以上20MPa未満であることが好ましい。ここで斜め引っ張り強度は曲げに対する強さの指標としたものである。この値が大きいほど曲げ特性が良好である。斜め引っ張り強度が5MPa未満であると膜の破断が起こる可能性があり好ましくない。斜め引っ張り強度は20MPa以上であれば、機械的物性は十分である。さらに、斜め引っ張り強度が5.5MPaを超え、15MPa以下が好ましい。さらに、斜め引っ張り強度が6MPaを超え、12MPa以下が好ましい。

【0016】さらに、十分な透過性能を実現するなどの観点から前記多孔質体が一表面から他表面へと連通する多数の孔を有する中空糸状であることが好ましい。多孔質体の前記孔はまっすぐ貫通した孔や内部で入り組んだ網目構造をした孔であっても良い。

【0017】またさらに、十分な透過性能を実現する等の観点から、膜厚が50 μ mを超え、1000 μ m以下であることが好ましく、この範囲であれば膜中を連通する孔の形成が無理なく行える。さらに、膜厚が80 μ mを超え、800 μ m以下であることが好ましい。さらに、膜厚が10 μ mを超え、500 μ m以下であることが好ましい。また膜としての実用性を考えると耐圧性が重要になるが、耐圧性をもたせるため膜の外径は0.2mm以上3.0mm未満であることが好ましい。さらには、外径は0.5mm以上2.5mm未満であることが好ましく、外径は0.8mm以上2.0mm未満であることがさらに好ましい。

【0018】また、前記多孔質膜は、分離特性を有する緻密層と同緻密層に続く孔径が漸増する支持層とからなる傾斜型三次元網目構造であることが好ましい。前記多孔質膜は、その表裏面に分離特性を有する緻密層を有しており、両緻密層の間には支持層が存在している。前記傾斜型網目構造における緻密層の厚みは50nmを超え、50 μ m以下であることが好ましい。さらに、緻密層の厚みは200nmを超え、30 μ m以下であることが好ましい。さらに、緻密層の厚みは500nmを超え、10 μ m以下であることが好ましい。前記傾斜型網目構造における緻密層に続く支持層は緻密層近傍から膜内部に向かって孔径が増大することが好ましい。

【0019】支持層には50 μ mを超え、150 μ m以下のマクロポイドが含まれても良い。マクロポイドを除く支持層の孔径は0.1 μ mを超え、50 μ m以下であることが好ましい。さらに支持層の孔径は0.3 μ mを超え、30 μ m以下であることが好ましい。さらに支持層の孔径は0.5 μ mを超え、20 μ m以下であることが好ましい。

【0020】前記傾斜型三次元網目構造は、重量平均分子量が10万を超え100万以下であるポリフッ化ビニリデンAと、重量平均分子量が1万を超え10万以下であるポリフッ化ビニリデンBとの含量比が0.5を超え1.0以下である原料液とを紡糸することにより製膜することで好適に得られる。さらに、重量平均分子量が10万を超え100万以下であるポリフッ化ビニリデンAと重量平均分子量が1万を超え10万以下であるポリフッ化ビニリデンBとの含量比が0.8を超え、5以下が好ましい。さらに、重量平均分子量が10万を超え100万以下であるポリフッ化ビニリデンA／重量平均分子量が1万を超え10万以下であるポリフッ化ビニリデンBの含量比が1を超え、3以下が好ましい。

【0021】傾斜型三次元網目構造とすることにより、水の透過係数に対して影響の大きい緻密層を薄くすることが可能となり、すべての孔が連通されるため、透過性能が向上する。従って、多孔質膜の内部に流通する流体の圧力も均一化され、前記多孔質膜の全領域で均等な濾過がなされる。

【0022】さらに十分な引張強度を実現する等の観点から、前記多孔質体は内部に繊維状補強体を有することが好ましい。水処理用途、特に缶体に充填しない浸透型引型のモジュールとして膜を用いる場合、膜透過側の液を膜面に対して流動させる必要がある。この膜面流動との抵抗により膜が揺動、引張りを受けるため十分な機械的強度が必要である。この機械的強度を繊維状補強体が担うことにより前記多孔質膜を好適に得られる。

【0023】前記繊維状補強体としては、長繊維などの繊維状物が好ましく用いられる。本発明における繊維は、天然繊維、半合成繊維、合成繊維、再生繊維、無機繊維などを用いることが出来る。合成繊維の例として

は、ナイロン6、ナイロン66、芳香族ポリアミド等のポリアミド系の各種繊維、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ乳酸、ポリグリコール酸等のポリエステル系の各種繊維、ポリアクリロニトリル等のアクリル系の各種繊維、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系の各種繊維、ポリビニルアルコール系の各種繊維、ポリ塩化ビニリデン系の各種繊維、ポリ塩化ビニル系繊維、ポリウレタン系の各種繊維、フェノール系繊維、ポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレンなどからなるフッ素系繊維、ポリアルキレンパラオキシベンゾエート系の各種繊維などが挙げられる。

【0024】半合成繊維の例としては、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、キチン、キトサンなどを原料としたセルロース系誘導体系各種繊維、プロミックスと呼称される蛋白質系の各種繊維などが挙げられる。再生繊維の例としては、ビスコース法や、銅-アンモニア法、あるいは有機溶剤法により得られるセルロース系の各種再生繊維（レーヨン、キュプラ、ポリノジック）などが挙げられる。

【0025】天然繊維の例としては、亜麻、黄麻などが挙げられる。無機繊維の例としては、ガラス繊維、炭素繊維、各種金属繊維などが挙げられる。長繊維としては、モノフィラメント、マルチフィラメント、紡績糸などのいずれであっても良い。また、繊維状補強体は丸断面糸や中空糸、異形断面糸のいずれであっても良い。また、繊維状補強体の形態は繊維状、紐状、組紐状、網状のいずれであっても良い。繊維状補強体の太さは特に限定されないが、好ましくは10～300 μ mである。

【0026】例えば、繊維状補強体が長繊維の場合、これらモノフィラメント、マルチフィラメント、紡績糸の本数は、何本でも良く、目的の用途に要求される物性に応じて適宜変更することが可能である。さらに、補強繊維の本数は1本または2本が好ましい。さらに、生産コストを低減する観点から補強繊維の本数は1本が好ましい。また、補強繊維は同繊維の全部またはその一部が多孔質体の内部に存在していれば一応機械特性向上の目的は達成されるが、膜分離特性や更なる機械物性向上の観点からは、前記繊維は多孔質体の内部に完全に埋没して存在することが好ましい。

【0027】さらに、十分な濾過性能を実現するなどの観点から、前記繊維強化多孔質膜の透水性能(WF)が50($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}/\text{MPa}$)以上であり、かつバブルポイント(BP)が50(kPa)以上であることが好ましい。バブルポイントが50kPa未満であると、大腸菌などの細菌や、浮遊物質の透過を生じ実用的に好ましくない。

【0028】透水性能(WF)は50($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}/\text{MPa}$)以上であることが好ましい。透過性能が50($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}/\text{MPa}$)未満であると濾過性能が低

下するため好ましくない。透過性能に上限はないが実用的には400 (m³ /m² /h/MPa) あれば十分である。

【0029】以上のような特性を有する多孔質膜は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂およびフッ素ゴムを含む溶液を乾湿式紡糸することにより、好適に得ることができる。乾湿式紡糸とは、ポリフッ化ビニリデン系およびフッ素ゴムを含む溶液を中空ノズルから押し出し、空气中1mmを超え、500mm以下の間、走行させた後、凝固液中で凝固させる一連の処理をいう。さらに乾湿式紡糸で、紡糸原液を中空ノズルから押し出した後、空气中走行させる距離は3mmを超え、100mm以下が好ましい。さらに、空气中走行させる距離は5mmを超え、50mm以下が好ましい。

【0030】本発明の多孔膜の製造方法は例えば次のような方法で製造される。紡糸した際、ボイド層が形成されにくく機械的強度を得るためには、紡糸原液として、ある程度以上のポリマー濃度を有するポリマー溶液を使用することが好ましい。

【0031】具体的には、紡糸原液中のポリマー濃度は、12%以上、より好ましくは15%以上の範囲とする。透過流量を上げるため、通常、ポリマー濃度は、25%を超えない範囲が好ましい。傾斜型三次元網目構造を得るためには、重量平均分子量が10万を超え100万以下であるポリフッ化ビニリデンA/重量平均分子量が1万を超え10万以下であるポリフッ化ビニリデンBの含量比が0.5を超え、1.0以下である原料液を紡糸により製膜することが好ましい。

【0032】さらに、重量平均分子量が10万を超え100万以下であるポリフッ化ビニリデンAと重量平均分子量が1万を超え10万以下であるポリフッ化ビニリデンBとの含量比が0.8を超え5以下が好ましい。重量平均分子量が10万を超え100万以下であるポリフッ化ビニリデンAと重量平均分子量が1万を超え10万以下であるポリフッ化ビニリデンBとの含量比が1を超え3以下がさらに好ましい。

【0033】なお、紡糸原液中にはポリエチレングリコールによって代表されるモノオール系、ジオール系、トリオール系、ポリビニルピロリドンなどの造孔用添加剤を添加することが好ましい。ポリフッ化ビニリデン/フッ素ゴムの含有量比が1を超え100以下が好ましい。ポリフッ化ビニリデン/フッ素ゴムの含有量比が1.0を超えると、斜め引っ張り強度が低下し、膜の破断が起こる可能性があり好ましくない。ポリフッ化ビニリデン/フッ素ゴムの含有量比が1未満であると、透過性能が低下するため好ましくない。さらに、ポリフッ化ビニリデン/フッ素ゴムの含有量比が1.2を超え10以下が好ましい。さらに、ポリフッ化ビニリデン/フッ素ゴムの含有量比が1.4を超え5以下が好ましい。

【0034】フッ素ゴムはポリフッ化ビニリデンと有機

溶媒中で相溶することが好ましい。有機溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどが用いられる。その中でもフッ素ゴムとポリフッ化ビニリデンとの相溶性が高く、かつ多孔質の透過流量が高いという点で、ジメチルアセトアミドを溶剤に用いることがより好ましい。

【0035】芯液には、有機溶媒または有機溶媒と水の混合物またはグリセロールなどを主成分とする添加剤を添加した溶液が用いられ、形成される多孔質膜の内表面側にスキン層を形成させる。乾湿式紡糸は通常の方法に従って行われ、紡糸原液および芯液を2重環状ノズルから吐出させた後空走させ、しかる後に凝固浴中に浸漬させる。凝固浴としては、紡糸原液に用いられる溶剤を含む水溶液が好適に用いられ、中空糸膜の外表面側にスキン層を形成させる。使用する溶剤の種類にも依存するが、例えば、ジメチルアセトアミドを使用する場合、その濃度は3~30%、好ましくは5~20%の範囲に選択する。

【0036】また、凝固浴の温度は、機械的強度を上げる観点からは温度が低い方が好ましい。しかしながら、凝固浴の温度を下げすぎるとできあがった膜の透過流量が低下する点を考慮し、通常、9.0℃以下、より好ましくは5.0℃以上8.0℃以下の範囲に選択する。

【0037】次いで、60℃~80℃の熱水中で中空糸膜に含まれている溶剤の洗浄を施す。この洗浄浴温度は、中空糸膜同士が融着しない範囲で、できるだけ高温にすることが効果的である。この観点から、洗浄浴の温度は60℃以上の温度とすることが好ましい。水洗洗浄の後に次亜塩素酸などによる薬液洗浄を施すこともできる。その場合、薬液洗浄後の水洗が必要である。次いで、100℃未満の温度で乾燥処理を行うことが好ましい。

【0038】

【発明の実施形態】以下に、本発明の好適な実施形態を、比較例を参照しつつ実施例によりさらに具体的に説明する。なお、以下に述べる実施例は、本発明の最良の実施形態の一例であるが、本発明は、これら実施例により限定されるものではない。なお、各物性値は以下に示す方法で測定した。

【0039】また、含有率、濃度の表記に用いる「%」は質量%を表すこととする。実施例中、特記がなされていない場合、記載する各種物性値、指標は、ここに記載する方法により測定、評価された値を表す。通常、複数の試料に対して、評価し、その平均値を採用している。

【0040】＜最大孔径(μm) (バブルポイント法)＞JIS K 3832により測定した。エチルアルコールを測定媒体として使用している。

【0041】＜斜め引張強度＞引張強伸度測定機(テンシロンUCT-500型、(株)オリエンテック社製)を用いて、ポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔質中空糸膜

を長さ100mmに切り取り試験片とした。この試験片の一方に縦10mm×横10mm、厚さ2mmの大きさでポッティング材を付着させた。ポッティング材は日本ポリウレタン工業(株)製ニッポラン4223、52質量部と日本ポリウレタン工業(株)製コロネート4403、48質量部とを十分に混練させた後、試験片に付着させ、室温で2時間以上放置して硬化させた後使用した。試験片を30度の角度で取り付け、チャック間距離20mm、引張速度20mm/分の条件下で破断強度を測定し、次の式から破断強度を求めた。

斜め引張破断強度(MPa)=[破断点強度(kgf)/試験片の引張前の断面積(cm²)]×9.8

【0042】(実施例1)ポリフッ化ビニリデンA(アトフィナジャパン製、商品名カイナ-301F、重量平均分子量50万)9質量部、ポリフッ化ビニリデンB(アトフィナジャパン製、商品名カイナ-711、重量平均分子量7万)6質量部、ポリビニルピロリドン(I SP社製K-90)9質量部、VdF系ゴム(フッ化ビニリデン-六フッ化アロピレン-四フッ化エチレン三元共重合体(ダイキン工業社製、商品名ダイエルG-501NK))4質量部を、N,N-ジメチルアセトアミド73質量部に溶解して、紡糸原液(原液濃度19%、原液温度60℃)を調整した。組成比はポリフッ化ビニリデン/フッ素ゴム=3.75であった。また、重量平均分子量50万のポリフッ化ビニリデンAと、重量平均分子量7万のポリフッ化ビニリデンBとの含量比は1.5であった。

【0043】この紡糸原液とポリエステルマルチフィラメント(110dtex/48fil、引張破断強度4.7N、引張破断伸度50%)1本を外径1.6mm、内径0.8mmからなる30℃に保温した二重環状ノズルの鞘部から吐出すると共に、N,N-ジメチルアセトアミド30質量部、水70質量部からなる凝固浴中に導き中空糸状の繊維強化多孔質膜を得た。この中空糸状の繊維強化多孔質膜を3,000PPMの次亜塩素酸ナトリウム水溶液に2時間浸漬後、50℃の温水で1時間洗浄した後、80℃で乾燥した。

【0044】得られた中空糸状の繊維強化多孔質膜の外径/内径は約1.2/0.8mm、膜厚は200μmであった。バブルポイント110kPa、透過性能は150m³/m²/h/MPaであった。斜め引張強度は10MPaであった。また、繊維は多孔質の内部に完全に埋設されていた。

【0045】(実施例2)実施例1において、ポリフッ化ビニリデンA(アトフィナジャパン製、商品名カイナ-301F、重量平均分子量50万)11質量部、ポリフッ化ビニリデンB(アトフィナジャパン製、商品名カイナ-711、重量平均分子量7万)7質量部、ポリビニルピロリドン(I SP社製K-90)9質量部を、N,N-ジメチルアセトアミド73質量部に溶解して、

紡糸原液を調整した以外は、実施例1と同様にして、二重環状ノズルの鞘部から紡糸原液とポリエステルマルチフィラメント1本を吐出し、凝固浴中で凝固させて中空糸状の多孔質膜を得た。ここで、重量平均分子量50万のポリフッ化ビニリデンAと、重量平均分子量7万のポリフッ化ビニリデンBとの含量比は1.57であった。実施例1と同様にしてこの中空糸状の繊維強化多孔質膜を3,000PPMの次亜塩素酸ナトリウム水溶液に2時間浸漬後、50℃の温水で1時間洗浄した後、80℃で乾燥した。

【0046】得られた中空糸状の多孔質膜の外径/内径は約1.2/0.8mm、バブルポイントは約100kPaであった。透水性能は130m³/m²/h/MPaであった。斜め引張強度は4MPaであった。

【0047】(実施例3)ポリフッ化ビニリデンA(アトフィナジャパン製、商品名カイナ-301F、重量平均分子量50万)7質量部、ポリフッ化ビニリデンB(アトフィナジャパン製、商品名カイナ-711、重量平均分子量7万)4質量部、ポリビニルピロリドン(I SP社製K-90)9質量部、VdF系ゴム(ダイキン工業社製、商品名ダイエルG-501NK)7質量部を、N,N-ジメチルアセトアミド73質量部に溶解して紡糸原液を調整した。組成比はポリフッ化ビニリデン/フッ素ゴム=1.57であった。また、重量平均分子量50万のポリフッ化ビニリデンAと、重量平均分子量7万のポリフッ化ビニリデンBとの含量比は1.75であった。

【0048】実施例1と同様にして二重環状ノズルの鞘部から紡糸原液とポリエステルマルチフィラメント1本を吐出し、凝固浴中で凝固させて中空糸状の多孔質膜を得た。この中空糸状の繊維強化多孔質膜を、実施例1と同様に、3,000PPMの次亜塩素酸ナトリウム水溶液に2時間浸漬後、50℃の温水で1時間洗浄した後、80℃で乾燥した。

【0049】得られた中空糸状の多孔質膜の外径/内径は約1.1/0.8mm、バブルポイントは約100kPaであった。この多孔質膜の透水性能は260m³/m²/h/MPaであった。斜め引張強度は8MPaであった。

【0050】(実施例4)ポリフッ化ビニリデンA(アトフィナジャパン製、商品名カイナ-301F、重量平均分子量50万)9質量部、ポリフッ化ビニリデンB(アトフィナジャパン製、商品名カイナ-711、重量平均分子量7万)6質量部、ポリビニルピロリドン(I SP社製K-90)9質量部、VdF系ゴム(フッ化ビニリデン-六フッ化アロピレン共重合体(Dupont製、商品名Vitonフリーフロー10))4質量部を、N,N-ジメチルアセトアミド73質量部に溶解して、紡糸原液を調整した。

【0051】組成比はポリフッ化ビニリデン/フッ素ゴ

ム=3:75であった。また、重量平均分子量50万のポリフッ化ビニリデンAと、重量平均分子量7万のポリフッ化ビニリデンBとの含量比は1:5であった。実施例1と同様にして二重環状ノズルの鞘部から紡糸原液とポリエステルマルチフィラメント1本を吐出し、凝固浴中で凝固させて中空糸状の多孔質膜を得た。実施例1と同様にしてこの中空糸状の繊維強化多孔質膜を3,000PPMの次亜塩素酸ナトリウム水溶液に2時間浸漬後、50℃の温水で1時間洗浄した後、80℃で乾燥した。

【0052】得られた中空糸状の多孔質膜の外径/内径は約1.2/0.8mm バブルポイントは約110kPaであった。この多孔質膜の透水性能は150m³/m²/h/MPaであった。斜め引張強度は7MPaであった。

【0053】(比較例1)実施例1において、ポリフッ化ビニリデンA(アトフィナジャパン製、商品名カイナ-301F、重量平均分子量50万)18質量部、ポリビニルピロリドン(ISP社製K-90)9質量部を、N,N-ジメチルアセトアミド73質量部に溶解して、紡糸原液を調整した。

【0054】実施例1と同様にして二重環状ノズルの鞘

部から紡糸原液とポリエステルマルチフィラメント1本を吐出し、凝固浴中で凝固させて中空糸状の多孔質膜を得た。実施例1と同様にしてこの中空糸状の繊維強化多孔質膜を3,000PPMの次亜塩素酸ナトリウム水溶液に2時間浸漬後、50℃の温水で1時間洗浄した後、80℃で乾燥した。

【0055】得られた中空糸状の多孔質膜の外径/内径は約1.2/0.8mm バブルポイントは約130kPaであった。この多孔質膜の透水性能は3m³/m²/h/MPaであった。斜め引張強度は2MPaであった。

【0056】これら実施例1~4及び比較例1の結果を表1にまとめた。この表からも理解できるように、本発明の多孔質中空糸膜は、従来になく、透過性能、曲げ強度などの機械強度に優れていることが分かる。その結果、これまでの膜法では汚濁・分離が困難とされていた各種水処理の用途などの過酷な使用条件においても有効に使用が可能となり、汚濁の質の向上、設備のコンパクト化などが実現可能となる。

【0057】

【表1】

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
組成	PVDF (A)		9	11	7	9	18
	PVDF (B)		6	7	4	6	-
	PVP		9	9	9	9	9
	フッ素ゴム	VDF-BFP-TFE	4	0	7	0	0
		VDF-HFP	-	0	-	4	0
	PVDF/フッ素ゴム		3.75	-	1.57	3.75	-
PVDF (A)/PVDF (B)		1.5	1.57	1.75	1.5	-	
原液濃度		%	19	18	18	19	18
機械特性	斜め引張強度	MPa	10	4	8	7	2
	膜厚	μm	200	200	150	200	200
繊維状補強体			1本	1本	1本	1本	1本
濾過性能	WF	m ³ /m ² ・hr・MPa	150	130	120	150	3
	BP	kPa	110	100	100	110	130

フロントページの続き

(72)発明者 山田 輝之
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内
 (72)発明者 細川 宏
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

Fターム(参考) 4D006 GA06 GA07 HA01 MA09 MA21
 MA31 MB16 MC29 MC29X
 MC54 MC55 MC68 MC68X
 PA01 PB02 PB08 PC51
 4F074 AA07 AA38 AA38C CB43
 CC29Y DA43
 4L035 AA09 BB04 BB11 BB17 DD03
 DD07 EE08 FF01 HH01 LA07